



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1884/83

(22) Indleveringsdag: 27 apr 1983

(41) Alm. tilgængelig: 31 okt 1983

(44) Fremlagt: 28 sep 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 apr 1982 AU 3803/82

(51) Int.Cl.5

C 08 G 8/22

C 08 J 5/12

C 09 J 161/12

(71) Ansøger: *Industrial Pipe Systems Pty. Limited; 86 Bath Road; Kirrawee; New South Wales, AU

(72) Opfinder: Gregg *Reynolds; AU

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Adhæsiv omfattende en hærdelig harpiks, fremgangsmåde til fremstilling af en sådan harpiks og fremgangsmåde til sammenklæbning af to dele

(56) Fremdragne publikationer

JP ans. nr. 56-112961

JP pat. nr. 74/109352

US pat. nr. 4234706

(57) Sammendrag:

1884-83

En harpiks, der kan anvendes som adhæsiv for nylon, fremstilles ved reaktion mellem en fenol med et labilt ringhydrogenatom (fx. resorcinol) og en cyklisk keton, fx. cyclohexanon eller et dialdehyd med mindst 6 carbonatomer. Den opnåede harpiks kan anvendes i et tokomponentadhæsiv ved tilsætning af hærdemidler eller i et enkomponentadhæsiv for nylon, hvorved harpiksen hærdes ved reaktion med aminen i nylonen. Nylongastrør kan sammenføjes ved anvendelse af adhæsivet.

Den foreliggende opfindelse angår et adhæsiv omfattende en hærde-
 harpiks, en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan harpiks samt en
 fremgangsmåde til sammenklæbning af to dele med særlig anvendelighed til
 sammenføjning af nylonrør.

- 5 Polyamidformstoffer og specielt forskellige nylonformstoffer an-
 vendes i vid udstrækning til forskellige ingeniørmæssige formål. Et
 eksempel herpå er anvendelsen af "Nylon 11" til rør, der anvendes til
 gasforsyning.

- Der er et generelt behov for forbedrede adhæsiver til sammenbinding
 10 af polyamider og specielt til rørsammenføjning. Det adhæsiv, der i øje-
 blikket foretrækkes til sammenføjning af "Nylon 11" gasrør, er en op-
 løsning af "Nylon 11" i m-cresol. m-cresol er toksisk og absorberes
 hurtigt gennem huden og ved inhalering. Andre opløsningsmidler, hvori
 "Nylon" er tilstrækkelig opløseligt ved omgivelsestemperatur, er til-
 15 bøjelige til at være korroderende eller toksiske.

- Ved sammenføjning af nylongasrør har der følgelig været et behov
 for et adhæsivsystem, som er ikke toksisk, som er mellemrumsudfyldende,
 når det er hærdet, som har lang lagerholdbarhed, og som fortrinsvis er
 et énkomponentsystem eller mindre foretrukket er et tokomponentsystem,
 20 hvori komponenterne har lang pot-life efter blanding.

Adhæsivet bør resultere i en binding, som er i stand til at bestå
 rørsammenføjningskvalitetsafprøvnninger inden for 10 til 20 minutter
 efter påføring og være resistent over for beskadigelse i miljøet.

- Det er et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe
 25 et adhæsiv, som muliggør en forbedret fremgangsmåde til sammenføjning af
 nylonrør.

- I overensstemmelse hermed tilvejebringer opfindelsen et adhæsiv om-
 fattende en hærde harpiks, som er reaktionsproduktet af en fenol og
 en oxoforbindelse, hvilket adhæsiv er ejendommeligt ved, at fenolen er
 30 en eventuelt substitueret fenol med et labilt ringhydrogenatom, og at
 oxoforbindelsen er udvalgt blandt cykliske ketoner med mindst 6 ring-
 carbonatomer og dialdehyder med formlen $\text{CHO}-(\text{CR}_2)_n-\text{CHO}$, hvori n er et
 tal, som er større end 3, og R_2 betegner hydrogen eller en alkylgruppe.

- Opfindelsen tilvejebringer desuden en fremgangsmåde til fremstil-
 35 ling af en harpiks, ved hvilken man bringer en fenol og en oxoforbind-
 else til at reagere, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at en
 eventuelt substitueret fenol med et labilt ringhydrogenatom og en oxo-
 forbindelse udvalgt blandt cykliske ketoner med mindst 6 ringcarbonato-

mer og dialdehyder med formelen $\text{CHO}-(\text{CR}_2)_n-\text{CHO}$, hvori n er et tal, der er større end 3, og R_2 betegner hydrogen eller en alkylgruppe, bringes til at reagere under tilbagesvaling.

Endelig tilvejebringer opfindelsen en fremgangsmåde til sammen-
5 klæbning af to dele, der er ejendommelig ved, at man tilsætter et hærde-
middel til en hærdelig harpiks som ovenfor anført, anbringes harpiksen
mellem delene, som skal sammenføjes, og lader harpiksen hærde.

I en variant af denne fremgangsmåde, hvor mindst en af delene er
fremstillet af nylon, lader man amingrupperne i nylonen virke som hærde-
10 middel.

Betegnelsen "fenol" anvendes her i den generiske betydning og ind-
befatter monohydroxy- og polyhydroxyfenoler. Det foretrækkes, at fenolen
er en dihydroxyfenol, mere foretrukket resorcinol, og at den omsættes
med cyclohexanon (en cyklisk keton med 6 ringcarbonatomer) til dannelse
15 af en hærdelig harpiks. Harpiksen kan anvendes som et tokomponentadhæsiv
ved tilsætning af et hærdemiddel, fx. paraformaldehyd eller diamin,
eller harpiksen kan hærdes ved reaktion med amingrupperne i nylon og kan
således anvendes som et énkompontadhesiv til sammenføjning af nylon-
komponenter eller -rør.

20 I det følgende beskrives eksempler på forskellige udførelsesformer
for opfindelsen.

Ifølge opfindelsen bringes en fenol eller en substitueret fenol med
et labilt ringhydrogenatom til at reagere med en cyklisk keton eller et
dialdehyd med mindst 6 carbonatomer. Som fenol foretrækkes resorcinol.
25 Imidlertid kan andre polyhydroxyfenoler og substituerede fenoler, som
kan forudsiges at have en labil proton på ringgruppen, anvendes.

Reaktionen kan gennemføres under sure eller alkaliske betingelser.
Midlerne til styring af reaktionsblandingsens pH bør udvælges således, at
de ikke forstyrrer reaktionen. Ved reaktion under sure betingelser an-
30 vendes fortrinsvis oxalsyredihydrat ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Reaktionen gennem-
føres under tilbagesvaling.

Det har vist sig ønskeligt at anvende en katalysator for at redu-
cere reaktionstiden og forbedre harpiskskvaliteten. De forbindelser, som
katalyserer reaktionen, er fortrinsvis Lewis-syrer (såsom AlCl_3 eller
35 FeCl_3) og organometalforbindelser fremstillet ud fra metal/resorcinol-
blandinger. Organometalforbindelserne er fortrinsvis forbindelser base-
ret på enkelte metaller eller en kombination af metaller i kombination
med resorcinol. Op til 10 metaller er blevet kombineret i én enkelt

organometalkatalysator. De fremstillede katalysatorer har et bredt aktivitetssområde. De anvendte katalysatormetaller er fortrinsvis kviksølv, zink, tin, jern, mangan, kobolt, bly, nikkel og aluminium i koncentrationer varierende mellem 1 ppm og 3.500 ppm (koncentration af metal i forhold til færdig harpiks). Reaktionshastighederne og egenskaberne af den færdige harpiks varierer med mængden og typen af den anvendte katalysator.

Den foretrukne fremgangsmåde til fremstilling af harpikserne varierer i afhængighed af det anvendte katalysatorsystem (hvis et sådant overhovedet anvendes). Hvert system kræver en særlig indledende procedure til fremstilling af en alkoholopløsning af resorcinol, oxalsyre og katalysatoren (hvis en sådan tilsættes). Derefter foretages følgende:

1. Opløsningen opvarmes til tilbagesvaling og holdes under tilbagesvaling.

2. Cyclohexanon tilsættes langsomt for at hindre blandingen i at blive afkølet. Reaktionsblandingen må holdes under tilbagesvaling under denne tilsætning, idet der ellers sker stødvis ændringer af opløsningen, hvilket resulterer i et produkt af ringere kvalitet.

3. Tilbagesvaling fortsættes, indtil der ikke længere sker farveændring. I fravær af katalysator kan dette tage 1 til 2 uger. På et hvilket som helst tidspunkt i løbet af denne periode kan blandingen afkøles og henstilles for senere at blive genopvarmet. Hvis køling finder sted, fortsætter reaktionen, men med meget lavere hastighed.

4. Når der ikke længere sker farveændring, anses reaktionen for at være afsluttet. På dette trin fjernes opløsningsmidlet og kondensationsvandet ved destillation.

5. Derefter genopløses produktet i ethanol (99,7 til 100 vol/vol-%) til en 20-50 vægt/vægt-% opløsning.

I de følgende eksempler gennemføres reaktionen i ethanol (99,7 til 100 vol/vol-%), og harpiksen dannes ved reaktion mellem resorcinol og cyclohexanon, med mindre andet er angivet.

Eksempel 1

En opløsning af resorcinol (50 g) i ethanol (50 ml) opvarmedes til tilbagesvaling, og en opløsning af oxalsyre-dihydrat (1,4 g) i vand (9 ml) tilsættes langsomt. Cyclohexanon i forskellige forhold som anført i tabel I (ca. 33,4 g, 0,34 M til 42,4 g, 0,43 M) tilsættes så

dråbevis. Blandingerne tilbagesvaledes i yderligere fire timer. Opløsningsmidlet og kondensationsvandet fjernedes så, og harpiksproduktet opløstes i ethanol til en 25-50 vægt/vægt-% opløsning.

Harpiksen var en alkoholopløselig brun polymer, der kunne fælde
5 ud som en olie, og som ikke dannede krystaller, der var synlige med det blotte øje.

Tabel I viser forskellige sammensætninger ifølge opfindelsen.

Sammensætningerne fremstilledes ved hjælp af den beskrevne fremgangsmåde, men afveg fra hinanden med hensyn til vægtforholdet mellem
10 cyclohexanon og resorcinol, tilbagesvalingstiden og pH under reaktionen. Nogle prøver tilsattes et fyldstof eller en hærder.

Eksempel 2

Resorcinol (100 g), oxalsyre-dihydrat (2,8 g) og aluminiumchlorid
15 (0,2 g) opløstes i ethanol (200 ml). Blandingen opvarmedes til tilbagesvaling. Cyclohexanon i forskellige forhold som anført i tabel II (mellem fx. 33,4, 0,34 M og fx. 42,4 g, 0,43 M) tilsattes dråbevis under tilbagesvaling. Reaktionen fik lov til at fortsætte, indtil der ikke længere iagttoges farveændring. På dette trin var harpiksen mørkebrun og
20 næsten uigennemtrængelig for lys. Blandingen destilleredes over flamme, indtil der viste sig hvid røg over remanensen. Remanensen fik lov til at køle lidt, før der åbnedes mod atmosfæren. Da reaktionsblandingsens temperatur nåede tilbage til 50°C, tilsattes ethanol (99,7 - 100 vol/vol%) til 25 vægt/vol%, og reaktionsblandingen fik lov til at optage ethanolen
25 Harpiksen har vist sig at være specielt egnet til adhæsiver til klæbning af nylongasrør.

Tabel II svarer til den ovenfor omtalte tabel I, men omfatter harpikser ifølge opfindelsen, hvor der ved harpiksfremstillingen anvendtes én eller flere katalysatorer. I tabel II refererer katalysatortype A til
30 en blandet metalopløsning, hvis sammensætning vises i eksempel 3 nedenfor, og katalysatortype B er en blandet metalkatalysator, der er isoleret som beskrevet i eksempel 4 nedenfor.

Eksempel 3

35 Eksempel på blandet metalkatalysator til anvendelse ved fremstilling af harpikser ifølge opfindelsen. Opløsning i 1 l vand:

5	Metal	Forbindelse	krævet metalkoncentration (ppm)	krævet masse (mg)
	Hg	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$	1,7	2,70
	Zn	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	4,40
	Sn	metal	1,4	6,0
10	Fe	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7,0	24,92
	Mn	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	3,08
	Co	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,4	9,69
	Pb	PbO_2	1,5	1,73
	Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,3	5,26

15

Katalysatoren afgassedes med N_2 før brug.

Eksempel 4

Eksempel på organometalkatalysator med blandet metal til anvendelse
 20 ved fremstilling af harpikser ifølge opfindelsen. Resorcinol (25 g) afgassedes under N_2 , og ethanol (50 ml), som var behandlet på tilsvarende måde, tilsattes. Opløsningen opvarmedes til tilbagesvaling under N_2 . Metalopløsning (25 ml med den i eksempel 3 anførte koncentration) afgassedes og tilsattes, mens blandingen var under tilbagesvaling, og den
 25 resulterende blanding tilbagesvaledes i 3 timer og fik lov til at sætte sig under nitrogen i 48 timer. Store lyserøde krystaller isoleredes, vaskedes med ether og tørredes i filtertragten.

Harpikser ifølge opfindelsen kan hærdes med et passende hærdemiddel, fx. formaldehyd (fx. fast paraformaldehyd) eller en amin (fx. hexa-
 30 min).

Det er af speciel interesse, at harpikserne kan hærdes ved hjælp af amingrupperne i et nylonmateriale. Harpikserne kan således anvendes som énkompontadhæsiv til nylon. Som énkompontadhæsiv har harpiksen også
 35 fortræffelig lagerholdbarhed. Hvis opløsningsmiddel damper væk fra beholderen, kan adhæsivet reaktiveres ved tilsætning af opløsningsmiddel. Harpiksen hærder i kontakt med nylon, men forbliver mere opløselig efter hærkning end tokomponentadhæsivsystemet.

Anvendt som tokomponentsystem, dvs. ved tilsætning af et hærdemid-

del, har harpiksen de største mellemrumsudfyldnings- og styrkeegenskaber. En typisk pot-life efter tilsætning af hærdemiddel er ca. 5 timer ved 22°C.

Harpikserne formuleredes til anvendelse som adhæsiver, der var
5 egnede til dannelse af sammenføjninger i nylonrørsystemer.

De i tabel I og II viste data for trækstyrke og tryk ved svigt refererer til sammenligningsforsøg udført på nylonrør med en udvendig diameter på 40 mm og en vægtykkelse på 1,21 til 1,33 mm. Adhæsiver ifølge den kendte teknik har et tryk ved svigt (kPa) på 1700-2000 ved dette
10 sammenligningsforsøg.

Forsøgene viser, at harpikssammensætningerne ifølge opfindelsen er egnede til sammenføjning af nylonrør med sammensætningerne i tabel II som de foretrukne, idet de giver egenskaber, der er specielt gunstige ved sammenføjning af nylonrør.

15 Det formodes, at cyclohexanonkæden brydes nær oxidgruppen og danner en hexankæde bundet til en indledende resorcinolgruppe. Derefter bindes hexankæden til en anden resorcinolgruppe, og kædeopbygning finder sted. Adhæsionen til nylonsubstratet formodes at være resultatet af et antal kemiske reaktioner, der finder sted side om side. Disse reaktioner kan
20 indbefatte alkoxyalkylering af nylonet, tværbinding mellem harpiksen og substratet (kemisk binding af adhæsivet til substratet) og nylondannelse in situ.

Harpiksen er mindre sprød end fx. resorcinol-formaldehydharpiks. Det menes, at hexanonkæden adskiller benzenringene i resorcinolenhederne
25 i polymerkæden og derved reducerer sprødheden i forhold til fx. en resorcinol-formaldehydharpiks.

Selvom harpikser ifølge opfindelsen er blevet eksemplificeret ved henvisning til fremstilling ud fra resorcinol vil fagmanden forstå, at den fenoliske hydroxygruppe er en kraftigt virkende elektronfrastødende
30 (og orto-para-dirigerende) gruppe, som er tilbøjelig til at lette frigørelsen af kernehydrogenatomer, heri omtalt som labile ringhydrogenatomer, og derved tillade reaktion med ketonen eller aldehydet, og at en i det væsentlige tilsvarende reaktion kan gennemføres med substituerede fenoler, som fx. cresolerne eller polyhydroxyfenolerne såsom 1,4-dihydroxyfenol og andre, hvori et hydrogenatom i nogen udstrækning er labilt
35 i kraft af ringsubstituenterne. På tilsvarende måde kan der, selvom cyclohexanon foretrækkes og har den fordel, at der ved spaltning af ringen dannes en kæde, som er reaktiv i begge ender, opnås et lignende

resultat, fx. ved anvendelse af et ligekædet dialdehyd. Det er i-
midlertid vigtigt at udvælge aldehydet eller ketonen således, at broen,
fx. en $-(CH_2)_n$ -bro, mellem fenolringene har mindst 6 carbonatomer, for
at opnå tilstrækkelig fleksibilitet og andre ønskede egenskaber, og hvis
5 der anvendes et ligekædet dialdehyd, bør det derfor have mindst 6 car-
bonatomer indbefattende de atomer, hvortil aldehydoxygenet er bundet.
Selvom ligekædede, usubstituerede dialdehyder foretrækkes, kan sådanne
med alkyl eller substituenten og fortrinsvis lavere alkylsubstituenten
anvendes.

10 Harpikser ifølge opfindelsen kan finde anvendelse som adhæsiv til
alle nylonmaterialer og -komponenter (især til de mere polære nylon-
typer, såsom "Nylon 11, 12, 610 eller 612").

Resorcinol-formaldehydharpikser anvendes ved fremstilling af lami-
nerede trækonstruktioner og ved fremstilling af krydsfinér. Den sprøde
15 natur af hærdede resorcinol-formaldehydadhæsiver kan føre til problemer
ved brug af disse konstruktioner. Harpikser ifølge opfindelsen kan, spe-
cielt når de er blandet med paraformaldehyd, vise sig egnede som erstat-
ning for resorcinol-formaldehydadhæsiver.

Adhæsivsammensætninger ifølge opfindelsen kan tilsættes fyldstof-
20 fer, pigmenter og lignende additiver.

Tabel I

Sammensætning nr.	1	2	3	4	5	6	7
Resorcinol (g)	10	10	10	10	10	10	10
Cyclohexanon (g)	7,14	7,58	7,14	7,58	8,03	8,48	6,68
Hærdet %	0	0	0	0	0	0	0
Fyldstof %	0	0	0	0	0	0	0
Tilbagesvalgstid (h)	2	2	4	4	4	4	4
pH	1	1	1	1	1	1	9
Trækstyrke (kN)	2,54	1,5-3,9	flydning	flydning	flydning	flydning	flydning
Tryk ved svigt (kPa)	600	400	1320	1200	1300	1300	1380

Tabel I (fortsat)

Sammensætning nr.	8	9	10	11	12	13
Resorcinol (g)	10	10	10	10	10	10
Cyclohexanon (g)	6,68	6,68	6,68	6,68	6,68	6,68
Hæder %	15	20	15	0	0	12
Fyldstof %	0	0	5*	0	0	0
Tilbagesvalingstid (h)	4	4	4	4	4	4
pH	9	9	9	1	1	1
Trækstyrke (kN)	flydning	flydning	flydning	flydning	flydning	flydning
Tryk ved svigt (kPa)	1300	600	1050	1050	1370	N/T

* Hexamin

N/T - ikke testet

Tabel II

Sammensætning nr.	14	15	16	17	18
Resorcinol (g)	100	100	100	50	500
Cyclohexanon (g)	66,8	66,8	66,8	33,4	33,4
Katalysatortype	AlCl ₃	A	AlCl ₃	B	AlCl ₃
og -mængde (g)	0,02	100 ml	0,02	2,50	0,2
Oxalsyre (g)	2,8	2,8	2,8	1,4	14,2
	(i 18 ml H ₂ O)	(i 18 ml H ₂ O)			
Forreaktion (h)	nej	ja	nej	ja	nej
			(isoleret		
			katalysator)		
Ethanol (ml)	100	100	200	50	1000
Trækstyrke (kN)	flydning*	flydning	flydning	flydning	flydning
Tryk ved svigt (kPa)	1800	2150	2150	2000	1700

* Flydning af substrat

A Se eksempel 3 for sammensætning af blandet metalopløsning

B Blandet metalkatalysator fremstillet ud fra opløsning - organometal isoleret, se eksempel 4.

Tabel II (fortsat)

Sammensætning nr.	19	20	21	22	23
Resorcinol (g)	50	50	50	50	50
Cyclohexanon (g)	33,4	33,4	33,4	33,4	33,4
Katalysatortype	AlCl_3	ZnCl_2	ZnCl_2 0,02	FeCl_2	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$
og -mængde (g)	0,02	0,2	AlCl_3 0,04	0,03	0,2
Oxalsyre (g)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Forreaktion (h)	ja	ja	ja	ja	ja
	48 timer	48 timer	48 timer	48 timer	48 timer
	**	**	**	**	**
Ethanol (ml)	100	100	100	100	100
Trækstyrke (kN)	4,4	4,3	flydning	flydning	flydning
Tryk ved svigt (kPa)	1250	1300	1525	1780	2475

** Tilbagesvaling i 1 time under N_2 , derefter opbevaring under N_2 i 48 timer ved omgivelses-temperatur.

PATENTKRAV

1. Adhæsiv omfattende en hærdeilig harpiks, som er reaktionsproduktet af en fenol og en oxoforbindelse, KENDETEGNET ved, at fenolen er en
5 eventuelt substitueret fenol med et labilt ringhydrogenatom, og at oxoforbindelsen er udvalgt blandt cykliske ketoner med mindst 6 ringcarbonatomer og dialdehyder med formlen $\text{CHO}-(\text{CR}_2)_n-\text{CHO}$, hvori n er et tal, som er større end 3, og R_2 betegner hydrogen eller en alkylgruppe.
10
2. Adhæsiv ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, at fenolen er en polyhydroxyfenol, og at oxoforbindelsen er cyclohexanon.
3. Adhæsiv ifølge krav 2, KENDETEGNET ved, at fenolen er resorcinol.
15
4. Adhæsiv ifølge krav 3, KENDETEGNET ved, at det omfatter fra 6,6-8,5 vægtdele cyclohexanon omsat med 10 vægtdele resorcinol.
5. Fremgangsmåde til fremstilling af en harpiks, ved hvilken man
20 bringer en fenol og en oxoforbindelse til at reagere, KENDETEGNET ved, at en eventuelt substitueret fenol med et labilt ringhydrogenatom og en oxoforbindelse udvalgt blandt cykliske ketoner med mindst 6 ringcarbonatomer og dialdehyder med formlen $\text{CHO}-(\text{CR}_2)_n-\text{CHO}$, hvori n er et tal, der er større end 3, og R_2 betegner hydrogen eller en alkylgruppe, bringes
25 til at reagere under tilbagesvaling.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, KENDETEGNET ved, at man bringer en polyhydroxyfenol til at reagere med cyclohexanon.
- 30 7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, KENDETEGNET ved, at polyhydroxyfenolen er resorcinol.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, KENDETEGNET ved, at reaktionen gennemføres under sure betingelser.
35
9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, KENDETEGNET ved, at reaktanterne opvarmes under tilbagesvaling, og at tilbagesvalingen fortsættes i det væsentlige, indtil reaktionen er tilendebragt.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 5, KENDETEGNET ved, at den katalyseres ved hjælp af en Lewis-syre.
- 5 11. Fremgangsmåde ifølge krav 5, KENDETEGNET ved, at den katalyseres ved hjælp af et metal eller en kombination af metaller udvalgt blandt kvivsølv, zink, tin, jern, mangan, kobolt, bly, nikkel og aluminium og salte eller forbindelser deraf.
- 10 12. Fremgangsmåde ifølge krav 7, KENDETEGNET ved, at reaktanterne indgår i et forhold fra 6,6 til 8,5 vægtdele cyclohexanon til 10 vægtdele resorcinol.
13. Fremgangsmåde til sammenklæbning af to dele, KENDETEGNET ved, at
- 15 man tilsætter et hærdemiddel til en hærdeilig harpiks ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, anbringer harpiksen mellem delene, som skal sammenføjes, og lader harpiksen hærde.
14. Fremgangsmåde til sammenklæbning af to dele ifølge krav 13, hvor
- 20 mindst en af delene er fremstillet af nylon, KENDETEGNET ved, at man anbringer en hærdeilig harpiks ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4 mellem delene og lader amingrupperne i nylonen hærde harpiksen.